

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日:
2002年11月28日(28.11.02)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 02/94715 A1

(51) 国际分类号⁷: C01F 7/14

(21) 国际申请号: PCT/CN01/00810

(22) 国际申请日: 2001年5月18日(18.05.01)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 北京化工大学
(BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL
TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市北三环东路
15号, Beijing 100029 (CN)。

(72) 发明人;及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 陈建峰(CHEN, Jianfeng)
[CN/CN]; 郭奋(GUO, Fen) [CN/CN]; 梁磊(LIANG,
Lei) [CN/CN]; 沈志刚(SHEN, Zhigang) [CN/CN];
中国北京市北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。

(74) 代理人: 柳沈知识产权律师事务所(LIU, SHEN &
ASSOCIATES); 中国北京市朝阳区北辰东路8号汇宾
大厦A0601, Beijing 100101 (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT(+UM), AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ(+UM), DE(+UM), DK(+UM), DM, DZ, EE(+UM),
ES, FI(+UM), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK(+UM), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), 欧亚专利(AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE,
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

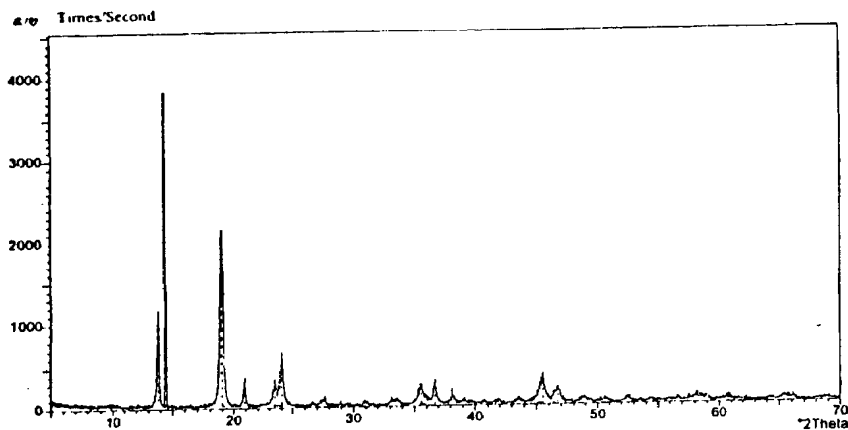
+UM:专利和实用新型

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期
PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: ULTRAFINE MODIFIED ALUMINIUM HYDROXIDE AND ITS PREPARATION

(54) 发明名称: 一种超细的改性氢氧化铝及其制备方法



本发明改性氢氧化铝XRD扫描图
XRD SCANNING DIAGRAM OF MODIFIED ALUMINIUM
HYDROXIDE OF THE PRESENT INVENTION

(57) Abstract: The invention relates to a method preparing ultrafine modified aluminium hydroxide, which includes two steps of carbon component decomposition under ultragravity condition in rotating bed and modifying treatment. The carbon component decomposition of the present invention is carried out in the protruded packing layer inside the rotating bed and a mass transfer for reaction and micro mixing process are extremely enhanced, and the aluminium hydroxide sol (precipitate or/and dry powder) obtained is further converted by the subsequent modified treatment process. Control for the size of the modified aluminium hydroxide crystal grains, homogenizing distributed size and shorten reaction time can be finished. Particularly, the modified treatment greatly improve its weight loss temperature and weight loss ratio. It extremely expand the use field of aluminium hydroxide as flame retardant etc. Average size of modified aluminium hydroxide grain obtained is from 50nm to several thousands micrometer, and can be controlled, its grains size can be homogeneously distributed and nanograded. It improve the mechanical performance of polymer. The process of the present invention is easy to be used in industry and has production efficiency and product grade.

[见续页]



(57) 摘要

本发明为一种超细改性氢氧化铝的制备方法。由在旋转床超重力条件下的碳分分解和改性处理两道步骤组成，本发明的碳分分解反应在旋转床的多孔填料层中进行，极大地强化了反应的传质及微观混合过程，随后的改性处理过程使得到的氢氧化铝凝胶(沉淀或/和干粉)进一步转化。可实现对氢氧化铝改性晶粒大小的控制、粒度分布均匀、反应时间短，尤其是改性处理过程大大提高了其失重温度，失重率，极大地扩大了氢氧化铝作为阻燃剂等的使用范围。得到的改性氢氧化铝颗粒平均粒径可在 50nm 到几个微米间变化并可控，粒径分布均匀，颗粒纳米化，可提高聚合物的力学性能。本发明的方法易于工业化，可大幅度地提高生产效率及产品品位。

一种超细氢氧化铝、其制备方法、 由其得到的超细改性氢氧化铝产品及其制备方法

发明领域

5 本发明涉及一种在旋转床超重力条件和改性条件下制备超细改性氢氧化铝的方法及由其得到的改性氢氧化铝产品。本发明还涉及改性氢氧化铝的前体，即超细氢氧化铝的制备方法及由此得到的纳米级超细氢氧化铝产品。

背景技术

10 氢氧化铝在化工、陶瓷、涂料和造纸等许多行业有广泛的应用。而超细氢氧化铝由于其粒子超细从而使其具有一般氢氧化铝所没有的优良性能。例如，作为阻燃剂可大大提高阻燃性能；可作为超细氧化铝的前躯体；可用其制备高性能的催化剂；还可用于制备生物陶瓷以及无机/有机纳米复合材料等。

传统的氢氧化铝的制备都是从铝酸钠溶液中沉淀出氢氧化铝。沉淀的方法主要有在铝酸钠溶液中加入晶种的晶种分解法和在铝酸钠溶液中通入二
15 氧化碳气体的碳分分解法。目前，工业上这两种生产方法都已非常成熟，但通常生产出的氢氧化铝为冶金级，粒度为几十微米到几百微米。为了实现粒子的超细化，人们依据传统的方法进行发展和探索，得到了一些新方法，如 Emile Trebillon (见美国专利，US4492682)、Bernard F. Armbrust (见美国专利，
20 US3268295)利用碳分分解法在剧烈搅拌下，往铝酸钠溶液中通入二氧化碳气体得到凝胶，洗涤过滤后把凝胶再分散到其它溶液中进行热处理得到了超细氢氧化铝产品。但碳分分解时间长，当溶液体积仅为 0.5 升时，碳分分解过程还需要 15~30min 时间，效率低，且得到的凝胶不均匀。

25 鉴于所有工程塑料和具有特殊性能塑料都在 270℃ 以上加工，而氢氧化铝在 205℃ 左右开始脱水，并将在塑料中形成气泡空隙，造成高聚物的表面粗糙，影响制品性能，从而限制了它的应用范围。

John M. Stinson 和 William E. Horn 对 Alcoa Technical Center 开发的一种改性氢氧化铝 ATH 的阻燃性能进行了测试，见 Journal of Vinyl & Additive Technology, June 1995, Vol. 1, No. 2, 第 94-97 页。这种改性氢氧化铝具有

较好的性能。但该文没有公开任何关于此种改性氢氧化铝的制备。

因此需要开发一种热稳定性高、起始失重温度高的氢氧化铝和生产该产品的办法。

发明概述

5 本发明提供一种超细改性的氢氧化铝，其 X-射线衍射(XRD)光谱在 D 值为 6.39、6.16 和 4.67Å 有衍射峰，其 2θ 角分别为 13.836、14.347 和 19.006。

本发明还提供一种超细改性的氢氧化铝制备方法，包括：

(A)将含有二氧化碳的气体和含铝酸钠的溶液通入旋转床超重力装置进行反应，生成凝胶液或悬浮液，经过滤、洗涤得到氢氧化铝滤饼，任选地对
10 滤饼进行干燥得到粉体，其中以标准态净二氧化碳计，气/液体积流量比为 0.5-10，铝酸钠浓度为 0.1-10 mol/L，优选为 1-8 mol/L，更优选为 1-5 mol/L；和

(B)将步骤(A)得到的氢氧化铝滤饼或粉体与改性剂草酸盐、草酸或者二者的混合物进行混合，在反应温度 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ 反应一定时间，经干燥后得到超
15 细改性氢氧化铝粉末产品。

本发明还涉及一种超细改性氢氧化铝前体及其制备方法。该方法包括：将含有二氧化碳的气体和含铝酸钠的溶液通入旋转床超重力装置进行反应，生成凝胶液或悬浮液，经过滤、洗涤得到氢氧化铝滤饼，任选地对滤饼进行干燥得到粉体，其中以标准态净二氧化碳计，气/液体积流量比为 0.5-10，铝酸
20 钠浓度为 0.1-10 mol/L，优选为 1-8 mol/L，更优选为 1-5 mol/L。

本发明提供的改性氢氧化铝起始失重温度高、失重率大，非常适于作为阻燃剂用于阻燃产品。本发明在较短碳分分解过程的反应时间内，可控制生成一定晶粒大小、粒度分布均匀的纳米级超细氢氧化铝，通过进一步改性使其起始失重温度提高到 $330\sim 380^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $350\sim 380^{\circ}\text{C}$ ， 500°C 前失重率达到
25 到 $\sim 50\%$ ，从而可用于加工温度在 270°C 以上的热塑性塑料等材料中作为阻燃剂。

附图描述

图 1A 和 1B 是本发明改性氢氧化铝的 XRD 扫描图。

图 2 是本发明改性氢氧化铝的 TA 和 TDA 曲线。

图 3 是本发明改性氢氧化铝的 FTIR 图。

图 4 是本发明改性氢氧化铝的 TEM 电镜照片。

图 5 为制备本发明改性氢氧化铝的工艺流程图。

5 图 6 是本发明改性氢氧化铝的前体(步骤 A 得到的产物)超细氢氧化铝凝胶 TEM 电镜照片。

图 7 是本发明方法中所用超重力旋转床的示意图。

发明详述

10 本发明提供一种超细改性的氢氧化铝, 其 X-射线衍射(XRD)光谱在 D 值为 6.39、6.16 和 4.67 埃时分别在 2θ 为 13.836、14.347 和 19.006 时有衍射峰。其 2θ 为 13.836 和 19.006 时的衍射峰强度分别为 2θ 为 14.347 的 29.12% 和 56.10%。

15 图 1A 和 1B 是本发明改性氢氧化铝的 XRD 扫描图。本发明的改性的氢氧化铝在 D 值为 6.39、6.16、6.12、4.67、3.70 和 1.99 等多处有较强的衍射峰。D 值为 6.16、2.36 和 1.86 处的衍射峰与 γ -AlOOH(21-1307)接近, D 值为 4.67、4.24、3.22、2.44、2.36、2.07、1.80、1.74 等处的衍射峰与 Al(OH)₃ (Gibbsite)(33-18)接近。本发明产品的衍射图中没有包括以上两相的其它衍射峰。未发现与本发明产品的衍射图中 D 值 6.39、3.70 和 6.12A 处相符的晶相。

20 根据本发明的超细改性氢氧化铝, 其失重起始温度 $\geq 330^{\circ}\text{C}$, 优选 $\geq 350^{\circ}\text{C}$, 更优选 $\geq 370^{\circ}\text{C}$, 如起始失重温度为 $330-380^{\circ}\text{C}$, 优选为大于 $350-380^{\circ}\text{C}$, 最优选为 $370-380^{\circ}\text{C}$ 。500 $^{\circ}\text{C}$ 的失重率达到 $\sim 50\%$, 600 $^{\circ}\text{C}$ 的失重率大于或等于 51%。通过对 PVC、EVA、HDPE、PP、PE、ABS、PC 等阻燃、消烟等实验及物性测定, 表明本发明的超细改性氢氧化铝可用于常规的氢氧化铝不能使用的 PC、PO、PBT 等材料中。

图 2 是本发明改性氢氧化铝的 TA 和 TDA 曲线。实验条件是以 10°C 每分钟的速度由 50°C 加热至 600°C 。

图 3 是本发明改性氢氧化铝的 FTIR 图。本发明的改性的氢氧化铝产品在波数约 3671.167、1713.910、1367.945 等多处有吸收峰。

图4是本发明改性氢氧化铝的TEM电镜照片。本发明的超细改性氢氧化铝粒度很小，其平均粒径小于300纳米，优选为小于250纳米，更优选为小于200纳米。例如，平均粒径为300-100纳米，优选250-200纳米，更优选150-50纳米。

5 本发明的超细改性氢氧化铝，其体积密度为 $0.6-1.1\text{g/cm}^3$ ，优选 $0.74-1.04\text{g/cm}^3$ ，松体积密度为 $0.5-0.9\text{g/cm}^3$ ，优选 $0.54-0.83\text{g/cm}^3$ 。

本发明还提供一种超细改性氢氧化铝的制备方法，包括：

(A)将含有二氧化碳的气体和含铝酸钠的溶液通入旋转床超重力装置进行反应，生成凝胶液或悬浮液，经过滤、洗涤得到氢氧化铝滤饼，任选地对
10 滤饼进行干燥得到粉体，其中以标准态净二氧化碳计，气/液体积流量比为0.5-10，铝酸钠浓度为 $0.1-10\text{mol/L}$ ，优选为 $1-8\text{mol/L}$ ，更优选为 $1-5\text{mol/L}$ ；和

(B)将步骤(A)得到的氢氧化铝滤饼或粉体与改性剂草酸盐、草酸或者二者的混合物进行混合，在反应温度 $\geq 100^\circ\text{C}$ 温度，反应一定时间，经干燥后
15 得到超细改性氢氧化铝粉末产品。

更具体地说，本发明制备超细改性氢氧化铝的方法，基本由在旋转床超重力条件下的碳分分解和改性处理两道步骤组成，具体步骤为：

A：碳分分解：将含有二氧化碳的气体和含铝酸钠的溶液分别由进气口和进液口通入旋转床超重力装置，在旋转床的多孔填料层发生碳分分解反
20 应，旋转床转子的转速为 $100-10000\text{rpm}$ ，以标准态净二氧化碳计，气/液体积流量比为0.5-10，铝酸钠浓度为 $0.1-10\text{mol/L}$ ，反应后的凝胶液(悬浮液)由旋转床排料口排出；

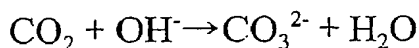
B：改性处理：将步骤(A)得到的凝胶(沉淀)经过滤、洗涤后得到滤饼，滤饼(或其干燥后的干粉)与草酸或/和草酸盐溶液或晶体混合，在 $\geq 100^\circ\text{C}$ 温度
25 下反应5min以上，改性处理后，产品进入过滤、干燥等后处理步骤，得到纳米级超细改性氢氧化铝产品。

图5为制备本发明改性氢氧化铝的工艺流程图。

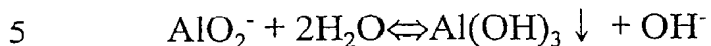
碳分分解反应的本质为：

(1) 首先，由于铝酸钠溶液显强碱性，通入二氧化碳气体中和溶液中的

氢氧根，即



(2) 其次，由于二氧化碳的中和作用，铝酸钠溶液失去稳定性而分解沉淀出氢氧化铝，即



碳分分解过程的主要目的是为下一步的改性处理过程制备均匀的凝胶(沉淀)。

本发明的方法步骤(A)碳分分解过程对反应温度没有特别要求，但反应在 15-100℃ 较好，优选反应温度为 20-80℃。更优选 30-70℃。

10 旋转床转子的转速可以在很大范围之间变化，如 100-10000rpm，优选在 150~5000rpm，最好是 200~3000rpm。

在步骤(A)中，上述含二氧化碳的气体可以是工业纯的二氧化碳或是含二氧化碳的混合气体，起始二氧化碳含量最好 $\geq 10\%$ ；以标准态净二氧化碳计，气液体积比为 0.1-5。

15 在步骤(A)中，控制凝胶液或悬浮液 $\text{pH} \geq 8$ ，优选 ≥ 11.5 ，如 8-13，8.5-12.5。

本发明对步骤(A)中的多孔填料层无特殊要求，多孔板、丝网、泡沫材料和规整填料等均适用于本发明。

20 步骤(A)的反应时间可以在很大范围内变化，这取决于反应物的量、反应器体积的大小等。通常为 5 分钟至 60 分钟，优选 5-30 分钟。

在步骤 A 中，还可添加活性剂、晶型控制剂等，使颗粒进一步分散、细化、窄化粒径分布、控制改性氢氧化铝前体的形状。所述的活化剂例如为脂肪酸，所述的晶形控制剂为硫酸盐或磷酸盐。当然还可采用本领域常用的其它活化剂和晶形控制剂。

25 图 7 是本发明方法中所用超重力旋转床的示意图。关于超重力旋转床可以参见 ZL95105343.4。

本发明方法步骤(B)所使用的改性剂为草酸盐或草酸及其混合物，形式可以是溶液或晶体。所述的草酸盐为草酸的 Li、Na、K 等盐。

步骤 B 所使用氢氧化铝是步骤(A)碳分分解过程中的氢氧化铝的凝胶或

干粉，步骤 B 所用的改性剂与来自步骤(A)的氢氧化铝滤饼或粉体的摩尔比为 0.3-2，优选为 0.5-1.5，最优选为 0.8-1.2；并且所述的改性剂为固体形式或溶液形式。

5 步骤(B)改性过程的温度要求大于 100℃，如 100-205℃，在 140-180℃时较好。

步骤(B)的反应时间可以在很大范围内变化，这取决于反应物的量、反应器体积的大小等。通常为 5 分钟至 5 小时，优选 10 分钟至 2 小时，更优选 30 分钟至 1.5 小时。

10 在本发明方法步骤 B 改性处理过程中，还可添加活性剂、晶型控制剂等，使颗粒进一步分散、细化、窄化粒径分布、控制改性氢氧化铝的形状。所述的活化剂例如为脂肪酸或盐、铝酸酯、钛酸酯等，所述的晶形控制剂为硫酸盐或磷酸盐。当然还可采用本领域常用的其它活化剂和晶形控制剂。

15 本发明还提供一种超细氢氧化铝的制备方法，包括：将含有二氧化碳的气体和含铝酸钠的溶液通入旋转床超重力装置进行反应，生成凝胶液或悬浮液，经过滤、洗涤得到氢氧化铝滤饼，任选地对滤饼进行干燥得到粉体，其中以标准态净二氧化碳计，气/液体积流量比为 0.5-10，铝酸钠浓度为 0.1-10 mol/L，优选为 1-8 mol/L，更优选为 1-5 mol/L。

20 根据该方法得到的超细氢氧化铝可以作为本发明改性的氢氧化铝的前体。图 6 是本发明改性氢氧化铝的前体(步骤 A 得到的产物)超细氢氧化铝凝胶 TEM 电镜照片。

本发明还提供一种阻燃产品，其中包括本发明的经改性的超细氢氧化铝作为阻燃剂。通过对 PVC、EVA、HDPE、PP、PE、ABS、PC 等阻燃、消烟等实验及物性测定，表明本发明的可用于超细改性氢氧化铝常规的氢氧化铝不能使用的 PC、PO、PBT 等材料中。

25 下面用实施例对本发明进行说明，但决不是用来限制本发明的范围。

实施例 1

配制 2.18mol/l 浓度的铝酸钠溶液，过滤去杂质后，置于循环贮槽 13，在 35℃下，通过泵 12，液体从旋转床进液口 6，经分布器 9，进入多孔填料 8；CO₂ 气从钢瓶气源减压后，从进气口 4 连续通入旋转床，控制气液体积流

量比为 1.25, CO_2 与铝酸钠溶液在床层的多孔填料层 8 中发生碳分分解反应, 生成凝胶, 控制旋转床转子转速为 2100rpm, 未完全反应的液体由旋转床排料口 7, 进入循环贮槽 13, 不断地通过泵循环与 CO_2 在旋转床内发生反应, 当凝胶液的 pH 值变为 12, 碳分分解反应完全, 凝胶的 TEM 电镜照片见图 6。

5 经过滤洗涤后, 将凝胶与草酸溶液按 1:0.87(摩尔比)配成氢氧化铝/浓度为 46.3 克/升的液体进行改性反应, 温度 150°C , 反应 4-5 小时。反应后液体经过滤、洗涤和干燥后, 得到改性 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 其 TEM 电镜照片见图 4, 其 TG/TGA 图见图 3。

对改性产品进行化学分析表明: Al 24.86%、O 34.55%、C 11.86%、H
10 2.28%

实施例 2

除下述变化外, 其余同实施例 1。

14.5 克碳分分解反应得到的氢氧化铝与 350 毫升 0.5 摩尔草酸加水配成 550 毫升液体。改性的氢氧化铝产品的体积密度为 0.8 g/cm^3 、比表面积为 13 m^2
15 /g.

实施例 3

除下述变化外, 其余同实施例 2。配制 3.5 mol/l 浓度的铝酸钠溶液制备氢氧化铝用于改性。21.1 克碳分分解反应得到的氢氧化铝与 510 毫升草酸加水配成 800 毫升液体改性处理 90-120min。

20 实施例 4

除下述变化外, 其余同实施例 2。

50 克碳分分解反应得到的氢氧化铝与 81 克草酸加水配成 800 毫升液体, 进行改性处理 45-60min。

实施例 5

25 除下述变化外, 其余同实施例 2。

129 克碳分分解反应得到的氢氧化铝滤饼与 162 克草酸加水配成 800 毫升液体, 改性处理 20-30min。

实施例 6

除下述变化外, 其余同实施例 2。配制 5 mol/l 浓度的铝酸钠溶液制备氢

氧化铝用于改性。200 克碳分分解反应得到的氢氧化铝滤饼与 226.5 克草酸加水配成 800 毫升液体，改性处理 15-20min。

实施例 7

除下述变化外，其余同实施例 6。于 120℃ 下改性处理 210-270min。

5 实施例 8

除下述变化外，其余同实施例 6。

于 135℃ 下改性处理 60-90min。

实施例 9

除下述变化外，其余同实施例 6。

10 于 165℃ 下改性处理 5-10min。

实施例 2-9 所制备得到的改性氢氧化铝及其前体的 TEM 电镜照片、TA 和 DTA 曲线与附图 1-5 类似。

15 以上用实施例对本发明进行了描述。但本发明不限于上述的具体实施方案。本领域的普通技术人员可以对此作出一些改变。这些变化包括在所附的权利要求范围内。

权利要求

1、一种超细改性的氢氧化铝，其X-射线衍射(XRD)光谱在D值为6.39、6.16和4.67Å时有衍射峰，其 2θ 分别为13.836、14.347和19.006。

5 2、权利要求1的超细改性的氢氧化铝，其中 2θ 为13.836和19.006时的衍射峰强度分别为 2θ 为14.347的29.12%和56.10%。

3、权利要求1的超细改性氢氧化铝，其起始失重温度为330-380℃，优选为大于350-370℃，600℃的失重率达到51%。

10 4、权利要求1的超细改性氢氧化铝，其平均粒径小于300纳米，优选为小于250纳米，更优选为小于200纳米。

5、权利要求1的超细改性氢氧化铝，其平均粒径为300-10纳米，优选250-20纳米，更优选150-50纳米。

6、权利要求1的超细改性氢氧化铝，其体积密度为0.6-1.1g/cm³，优选0.74-1.04 g/cm³，松体积密度为0.5-0.9g/cm³，优选0.54-0.83 g/cm³。

15 7、一种超细改性氢氧化铝的制备方法，包括：

(A) 将含有二氧化碳的气体 and 含铝酸钠的溶液通入旋转床超重力装置进行反应，生成凝胶液或悬浮液，经过滤、洗涤得到氢氧化铝滤饼，任选地对滤饼进行干燥得到粉体，其中以标准态净二氧化碳计，气/液体积流量比为0.5-10，铝酸钠浓度为0.1-10 mol/L，优选为1-8 mol/L，更优选为1-5 mol/L；
20 和

(B) 将步骤(A)得到的氢氧化铝滤饼或粉体与改性剂草酸盐、草酸或二者的混合物进行混合，在反应温度 $\geq 100^\circ\text{C}$ 温度，反应一定时间，经干燥后得到超细改性氢氧化铝粉末产品。

25 8、根据权利要求7的方法，其中步骤(B)的反应温度小于205℃，优选为140-180℃。

9、根据权利要求7的方法，其中在步骤(B)中，所述改性剂与步骤(A)得到的氢氧化铝滤饼或粉体的摩尔比为0.3-2，优选为0.5-1.5，最优选为0.8-1.2；并且所述的改性剂为固体形式或溶液形式。

10、根据权利要求7的方法，其中在步骤(A)中，以标准态净二氧化碳

计, 气液体积比为 0.1-5, 反应温度为 20-80℃。

11、根据权利要求 7 的方法, 其中在步骤(A)中, 凝胶液或悬浮液 $\text{pH} \geq 8$, 优选 ≥ 11.5 , 如 8-13, 8.5-12.5。

12、根据权利要求 7 的方法, 其中所述的草酸盐为草酸的 Li、Na、K 盐。

5 13、根据权利要求 7 的方法, 其中步骤 A 和/或 B 添加活化剂和/或晶形控制剂, 所述的活化剂选自脂肪酸或盐、铝酸酯或钛酸酯, 所述的晶形控制剂为硫酸盐或磷酸盐。

10 14、一种超细氢氧化铝的制备方法, 包括: 将含有二氧化碳的气体和含铝酸钠的溶液通入旋转床超重力装置进行反应, 生成凝胶液或悬浮液, 经过滤、洗涤得到氢氧化铝滤饼, 任选地对滤饼进行干燥得到粉体, 其中以标准态净二氧化碳计, 气/液体积流量比为 0.5-10, 铝酸钠浓度为 0.1-10 mol/L, 优选为 1-8 mol/L, 更优选为 1-5 mol/L。

15 15、根据权利要求 14 的方法, 其中凝胶液或悬浮液的 $\text{pH} \geq 8$, 优选 ≥ 11.5 , 如 8-13, 8.5-12.5。

16、根据权利要求 14-15 之一的方法得到的超细氢氧化铝产品。

17、一种阻燃产品, 其中包括权利要求 1-6 之一的超细改性氢氧化铝作为阻燃剂。

18、权利要求 1-6 之一的超细改性氢氧化铝作为阻燃剂在阻燃产品中的应用。

1/6

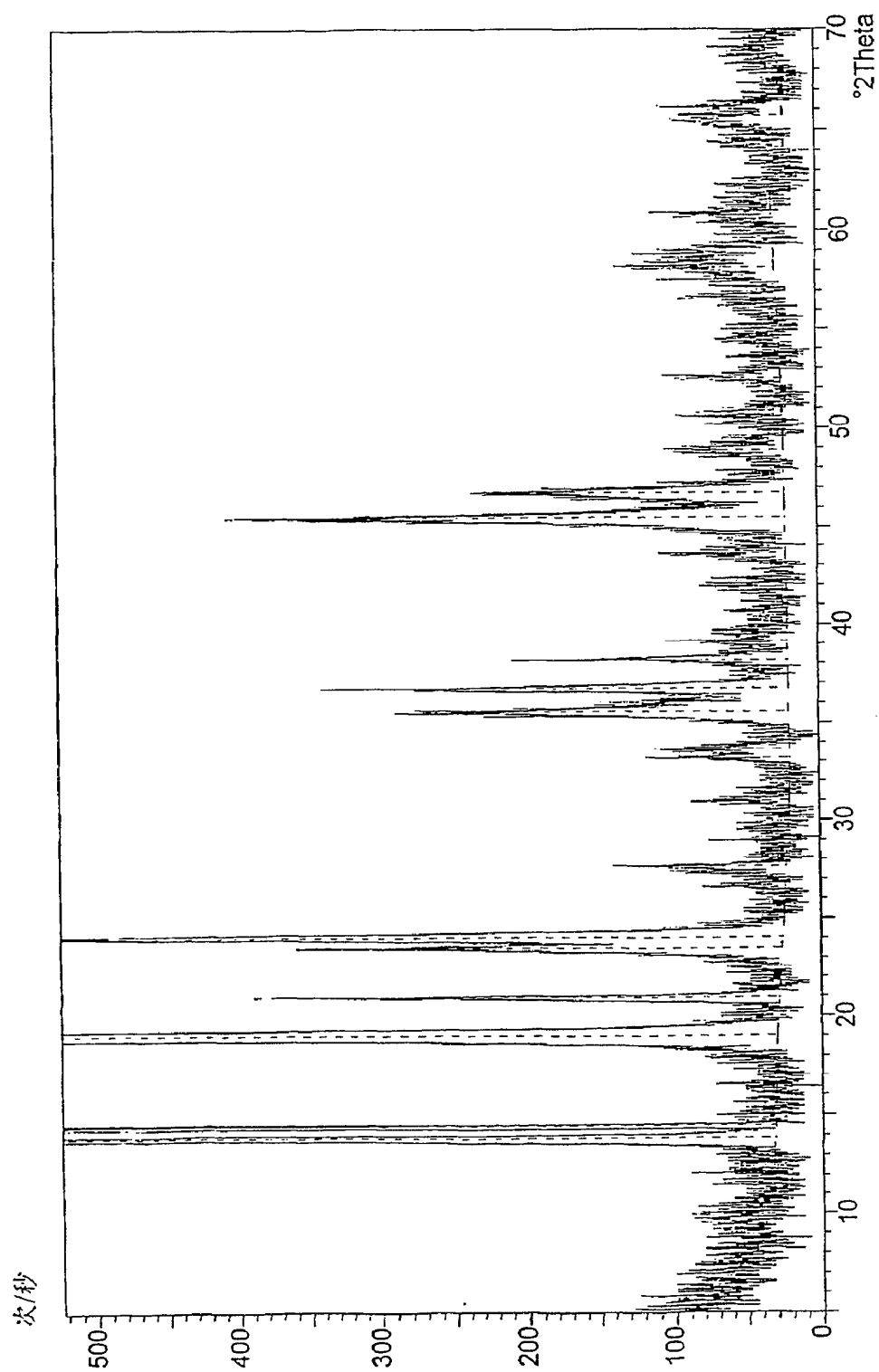


图 1A 本发明改性氢氧化铝XRD扫描图(放大)

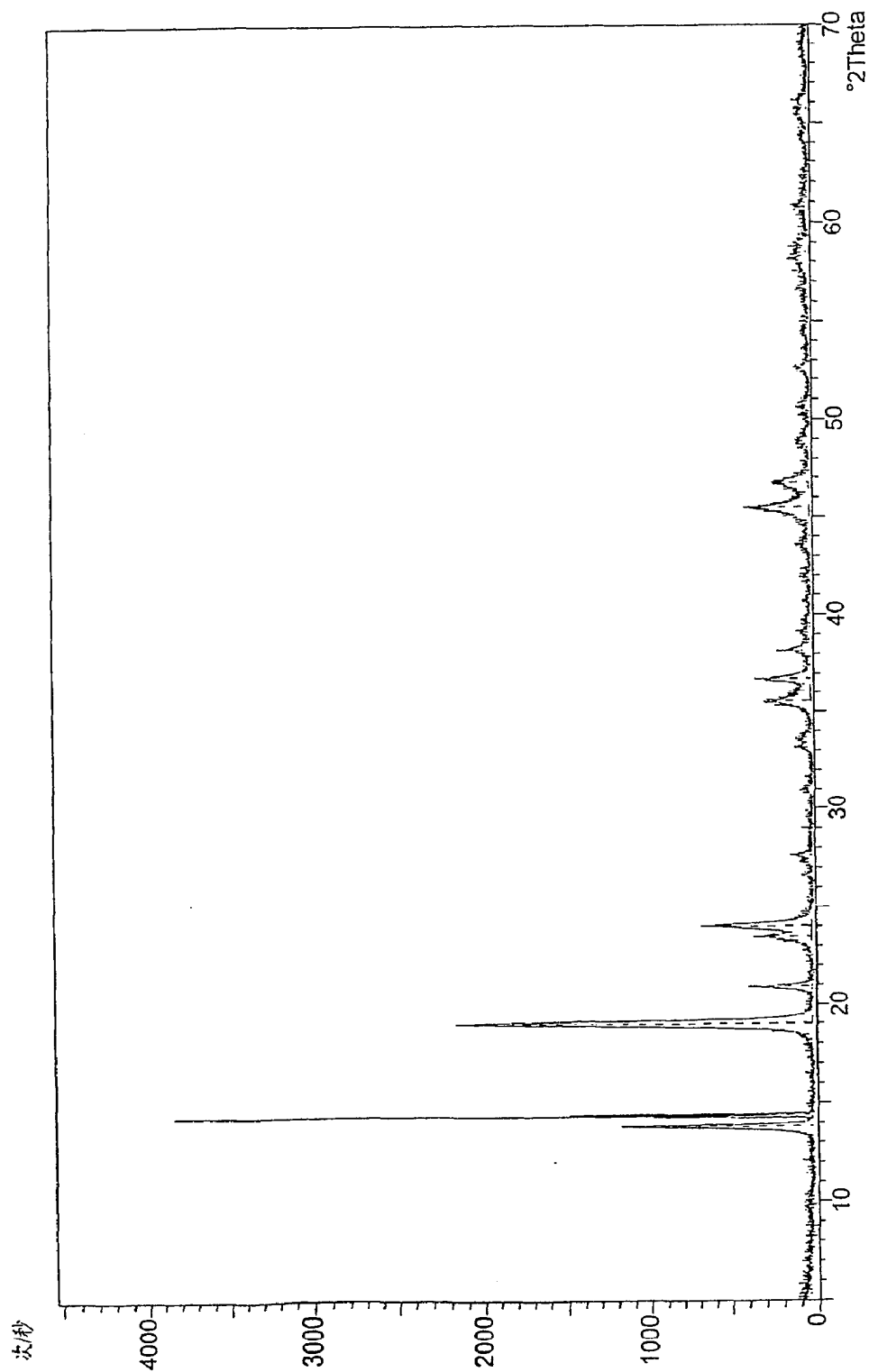
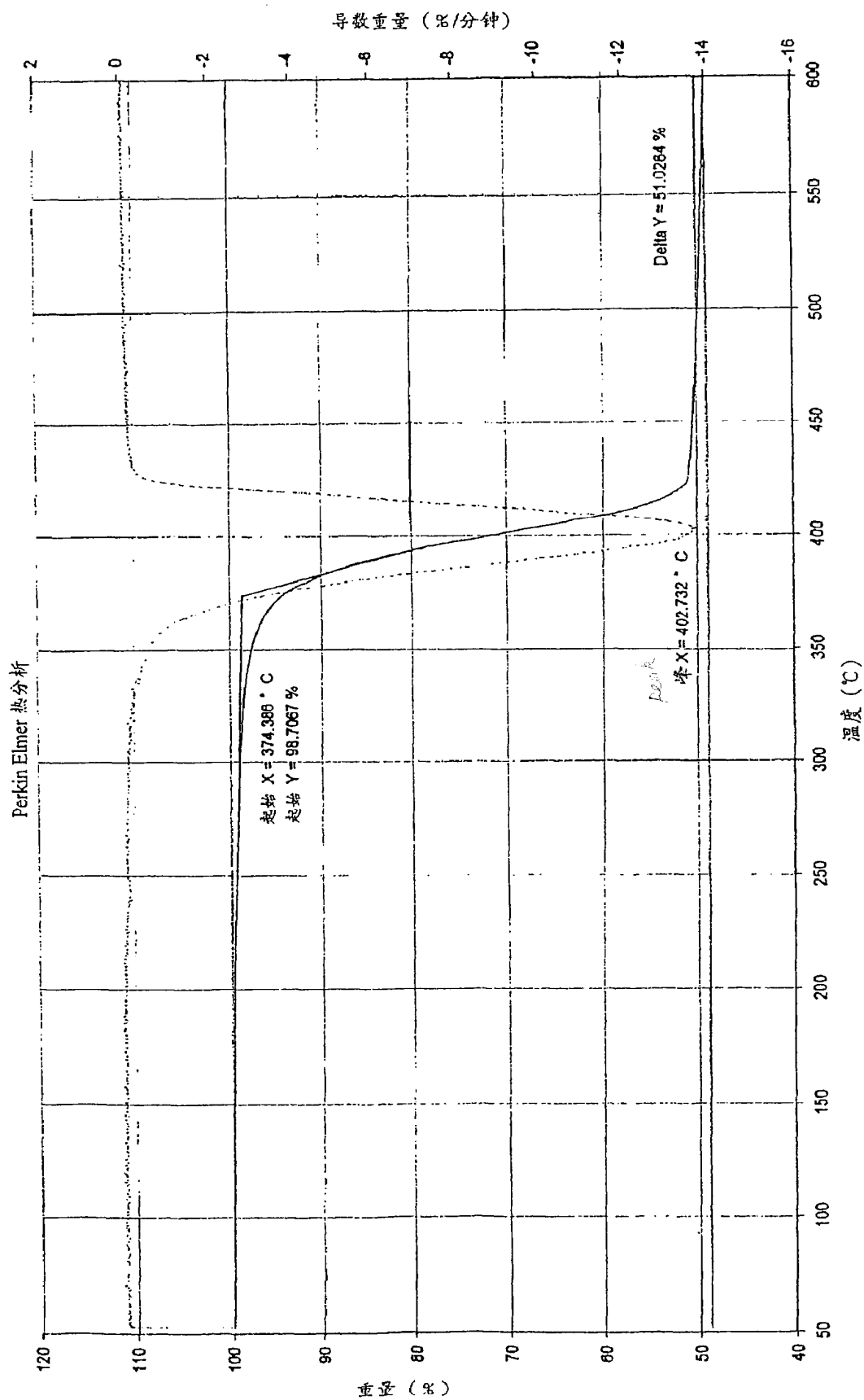


图 1B 本发明改性氢氧化铝XRD扫描图

3/6



00-11-28 13:18:00

1) 以10.00 °C/分由50.00 °C加热至600.00 °C

图2 改性氢氧化铝的TA和DTA曲线

4/6

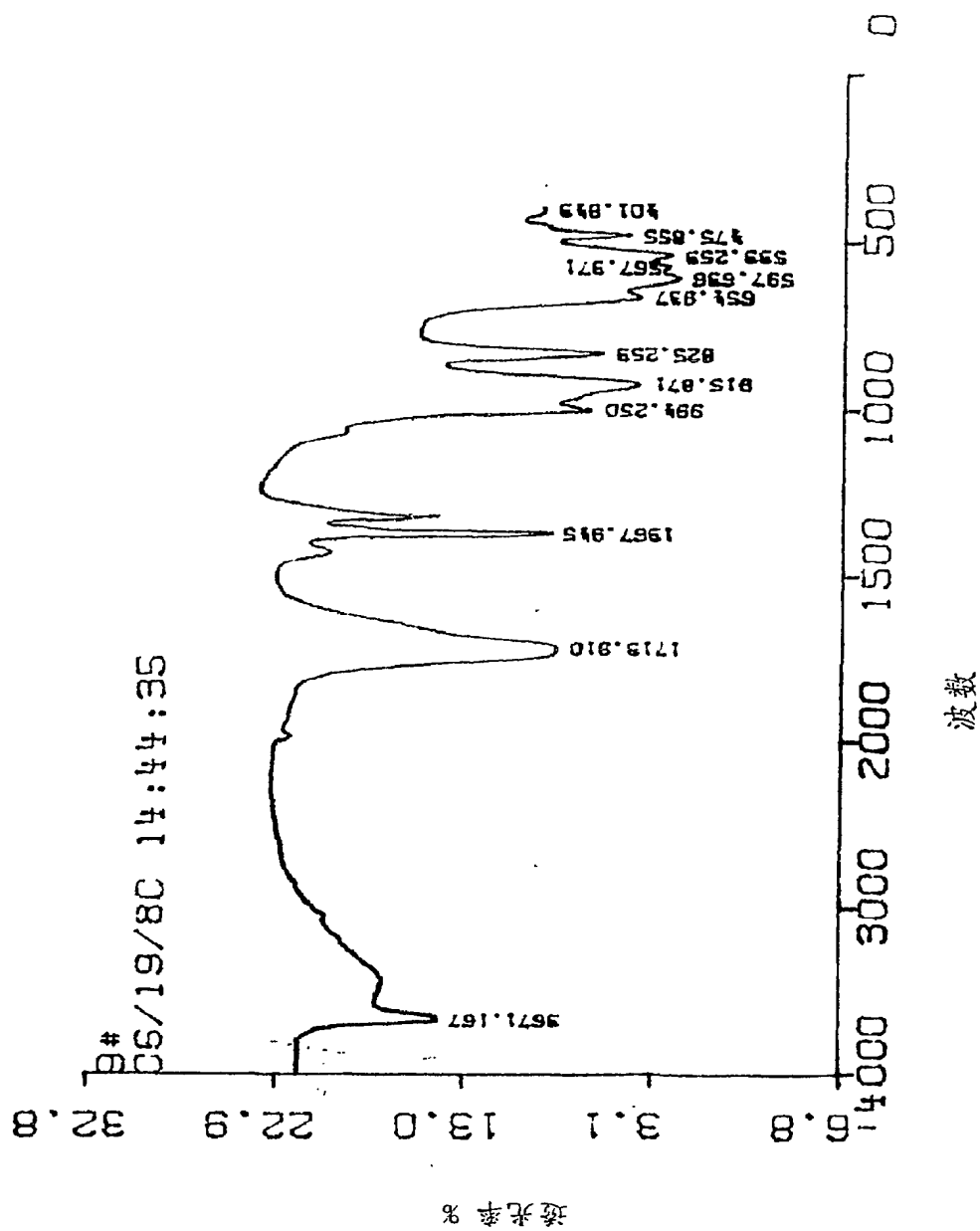


图3 本发明改性氢氧化铝FTIR图

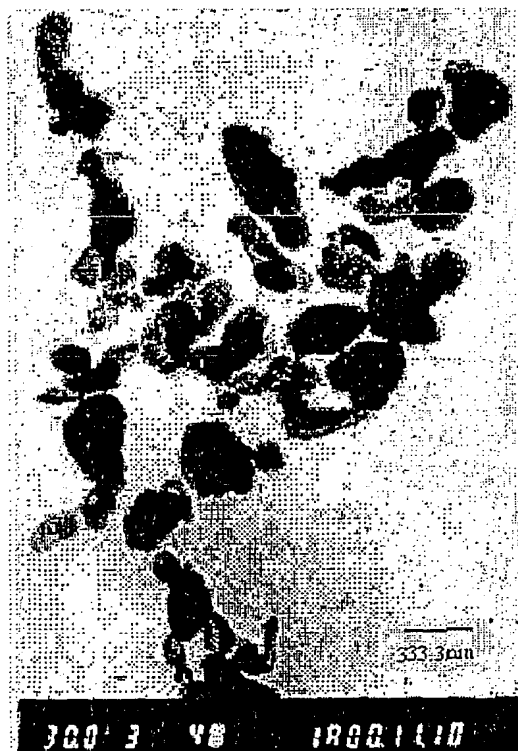


图 4 本发明改性氢氧化铝 TEM 电镜照片



图 6 本发明经碳分分解得到的氢氧化铝凝胶(前体)TEM 电镜照片

6/6

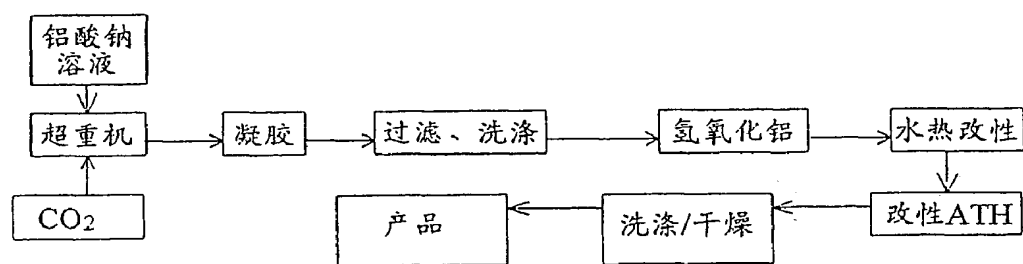


图5 制备本发明改性氢氧化铝工艺流程图

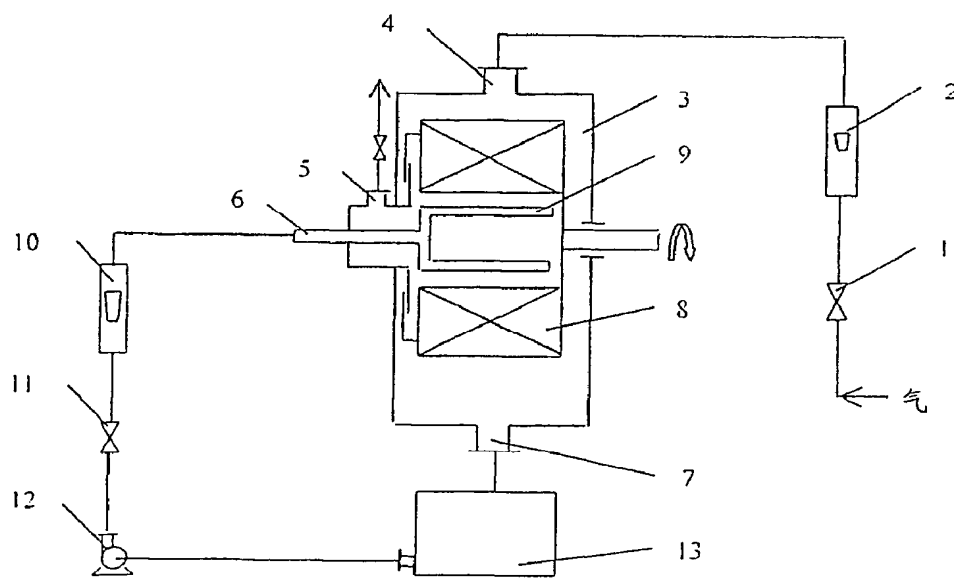


图7 本发明超重力旋转床示意图

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN01/00810

A. 主题的分类

C01F7/14

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC 6 C01F7/14 B01J10/00

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
X	CN1258639 (北京化工大学), 05.7月2000, 参见权利要求1	14、15、16
A		1-13, 17, 18
A	CN1116146 (北京化工大学), 07.2月1996, 参见全文	1-13, 17, 18
A	CN2221437 (北京化工大学), 06.3月1996, 参见全文	1-13, 17, 18
A	CN1250746 (中国石油化工集团公司), 19.4月2000, 参见全文	1-13, 17, 18
A	JP62235210 (ケーデー株式会社), 15.10月1987, 参见权利要求书	7-13
A	JP5678419 (昭和轻金属株式会社), 27.6月1981, 参见权利要求书	7-13
A	US4201749 (Sumitomo Aluminium Smelting Company,Ltd), 06.5月1980, 参见全文	7-13

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

“L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

18.10 月 2001

国际检索报告邮寄日期

22.11月 2001 (22.11.01)

国际检索单位名称和邮寄地址

ISA/CN

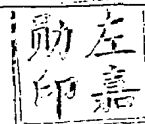
中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

授权官员

左嘉勋

电话号码: 86-10-62093109



国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN01/00810

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN1258639	05.7月2000	无	
CN1116146	07.2月1996	无	
CN2221437	06.3月1996	无	
CN1250746	19.4月2000	无	
JP62235210	15.10月1987	无	
JP5678419	27.6月1981	无	
US4201749	06.5月1980	DE2918520	15.11月1979
		GB2020642	21.11月1979
		JP54146299	15.11月1979
		FR2425405	11.1月1980
		CA1097483	17.3月1981
		ITI118493	03.3月1986

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN01/00810

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F7/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01F7/14 B01J10/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1258639 (Beijing University of Chemical Technology), 05.July.2000, see the claim	14, 15, 16
A		1-13, 17, 18
A	CN1116146 (Beijing University of Chemical Technology), 07.Feb.1996, see whole document	1-13, 17, 18
A	CN2221437 (Beijing University of Chemical Technology), 06.March.1996, see whole document	1-13, 17, 18
A	CN1250746 (China Petro Chemical Group Cor.), 19.April.2000, see whole document	1-13, 17, 18
A	JP62235210 (ケーデーケ株式会社), 15.Oct.1987, see whole document	7-13
A	JP5678419 (昭和軽金属株式会社), 27.June.1981, see the claim	7-13
A	US4201749 (Sumitomo Aluminium Smelting Company,Ltd), 06.May.1980 see whole document	7-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

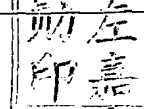
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing	

Date of the actual completion of the international search
18.Oct.2001

Date of mailing of the international search report
22 NOV 2001 (22.11.01)

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer
ZUOJIAXUN
Telephone No. 86-10-62093109



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN01/00810

Box III TEXT OF THE ABSTRACT (Continuation of item 5 of the first sheet)

Patent document cited in	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
search report			
CN1258639	05.July 2000	none	
CN1116146	07.Feb 1996	none	
CN2221437	06.March 1996	none	
CN1250746	19.April 2000	none	
JP62235210	15.Oct 1987	none	
JP5678419	27.June 1981	none	
US4201749	06.May 1980	DE2918520	15.Nov 1979
		GB2020642	21.Nov 1979
		JP54146299	15.Nov 1979
		FR2425405	11.Jan 1980
		CA1097483	17.March 1981
		IT1118493	03.March 1986